

PCTWELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : C08G 59/42, C09D 163/00, 5/02	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 97/17390 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 15. Mai 1997 (15.05.97)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP96/04553 (22) Internationales Anmeldedatum: 19. Oktober 1996 (19.10.96) (30) Prioritätsdaten: 195 40 977.9 3. November 1995 (03.11.95) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BASF LACKE + FARBEN AG [DE/DE]; Glasuritstrasse 1, D-48165 Münster (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): SAPPER, Ekkehard [DE/DE]; Vogelweide 4, D-48346 Ostbevern (DE). WOLTERING, Joachim [DE/DE]; Rudolfstrasse 24, D-48145 Münster (DE).	(81) Bestimmungsstaaten: BR, CA, CN, JP, KR, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i>	
(54) Title: AQUEOUS POWDER PAINT DISPERSIONS (54) Bezeichnung: WÄSSRIGE PULVERLACKDISPERSIONEN (57) Abstract <p>The invention concerns aqueous powder paint dispersions based on epoxy resins, consisting of a solid powder component I and an aqueous component II. Component I is a powder paint containing the following components: A) at least one epoxy resin with an epoxy equivalent weight of 300 to 5500 Dalton; B) at least one di- and/or polycarboxylic acid as a hardener containing one or more organosilyl groups in the molecule, optionally mixed with other di- and/or polycarboxylic acids containing no organosilyl group as substituents; B) optionally catalysts, fillers, auxiliary agents and/or powder paint-specific additives such as degassing agents, flow agents, radical scavengers, antioxidants and/or UV absorbers. Component II is an aqueous dispersion containing: D) at least one non-ionic thickener and E) optionally catalysts, auxiliary agents, de-foaming agents, dispersion-promoting agents, wetting agents, dispersants, antioxidants, UV absorbers, radical scavengers, small quantities of solvents, flow agents, biocides and/or water-retention agents.</p> (57) Zusammenfassung <p>Die Erfindung betrifft wässrige Pulverlackdispersionen auf der Basis von Epoxydharzen, bestehend aus einer festen, pulverförmigen Komponente I und einer wässrigen Komponente II, wobei die Komponente I ein Pulverlack ist, enthaltend: A) mindestens ein Epoxydharz mit einem Epoxydäquivalentgewicht von 300 bis 5500 Dalton, B) mindestens einer Di- und/oder Polycarbonsäure als Härter, enthaltend eine oder mehrere Organosilylgruppen im Molekül, gegebenenfalls im Gemisch mit anderen Di- und/oder Polycarbonsäuren, die keine Organosilylgruppe als Substituenten enthalten, sowie C) gegebenenfalls Katalysatoren, Füllstoffe, Hilfsstoffe und/oder pulverlackspezifische Additive, wie Entgasungsmittel, Verlaufsmittel, Radikalfänger, Antioxidantien und/oder UV-Absorber, und wobei die Komponente II eine wässrige Dispersion ist, enthaltend: D) mindestens einen nicht-ionischen Verdicker und E) gegebenenfalls Katalysatoren, Hilfsstoffe, Entschäumungsmittel, Dispersionshilfsmittel, Netzmittel, vorzugsweise Carboxylgruppen-haltige Dispergiemittel, Antioxidantien, UV-Absorber, Radikalfänger, geringe Anteile an Lösemitteln, Verlaufsmittel, Biozide und/oder Wasserrückhaltungsmittel.</p>		

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AM	Armenien	GB	Vereinigtes Königreich	MX	Mexiko
AT	Österreich	GE	Georgien	NE	Niger
AU	Australien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BB	Barbados	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BE	Belgien	HU	Ungarn	NZ	Neuseeland
BF	Burkina Faso	IE	Irland	PL	Polen
BG	Bulgarien	IT	Italien	PT	Portugal
BJ	Benin	JP	Japan	RO	Rumänien
BR	Brasilien	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
BY	Belarus	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
CA	Kanada	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KR	Republik Korea	SG	Singapur
CG	Kongo	KZ	Kasachstan	SI	Slowenien
CH	Schweiz	LI	Liechtenstein	SK	Slowakei
CI	Côte d'Ivoire	LK	Sri Lanka	SN	Senegal
CM	Kamerun	LR	Liberia	SZ	Swasiland
CN	China	LK	Litauen	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	LV	Lettland	TJ	Tadschikistan
DE	Deutschland	MC	Monaco	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	MD	Republik Moldau	UA	Ukraine
EE	Estland	MG	Madagaskar	UG	Uganda
ES	Spanien	ML	Mali	US	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	MN	Mongolei	UZ	Usbekistan
FR	Frankreich	MR	Mauretanien	VN	Vietnam
GA	Gabon	MW	Malawi		

Wäßrige Pulverlack-Dispersionen

Gebiet der Erfindung

5

Die Erfindung betrifft den Einsatz von Organosilylgruppen-haltigen Di- und/oder Polycarbonsäuren als Vernetzungsmittel in wäßrigen Pulverlack-Dispersionen, die als Bindemittel Epoxydgruppen-haltige Polymerisate enthalten.

10

Stand der Technik

15 Pulverlacke sind bekannt. Sie werden meist dort eingesetzt, wo Umweltprobleme, bedingt durch den Lösemittelgehalt der Lacke, im Vordergrund stehen. Insbesondere bei der Beschichtung von Automobilkarosserien, bei der Beschichtung von ungeformten Metallblechen (coil coating) sowie bei der Beschichtung metallischer Verpackungsbehälter (can coating) steht eine Vermeidung hoher Lösemittelanteile in den Lacken im Vordergrund.

20

In DE-A-43 06 102 sind beispielsweise Pulverlacke auf Basis Carboxylgruppen-haltiger Polyester und Verbindungen mit mehr als einer Epoxydgruppe pro Molekül als Vernetzungsmittel beschrieben, die zusätzlich als Bindemittel ein oder mehrere acrylierte Polyurethanharz(e) enthalten. Solche Pulverlacke eignen sich zur Beschichtung von Metallblechen, welche nach dem Lackiervorgang verformt werden sollen, weisen bei hoher Härte gleichzeitig hohe Verformbarkeit und Flexibilität, sowie einen guten Korrosionsschutz und gute dekorative Eigenschaften, wie beispielsweise Glanz, auf.

30

35

Pulverlacke auf Basis von Carboxylgruppen-haltigen Polyestern, niedermolekularen Epoxydgruppen-haltigen Härtungsmitteln, Epoxydgruppenhaltigen Polyacrylatharzen und niedermolekularen Di- und/oder Polycarbonsäuren und/oder deren Anhydriden werden von DE-A-43 30 404 beschrieben. Diese Pulverlacke eignen sich wiederum besonders für die Beschichtung von Metallblechen, welche nach dem Lackiervorgang verformt werden sollen, wobei die Beschichtungen wiederum bei hoher Härte eine hohe Flexibilität und eine hohe Verformbarkeit ohne Rißbildung neben guten optischen Eigenschaften aufweisen.

DE-A-43 41 235 umfaßt zur Lackierung von Automobilkarosserien geeignete Pulverlacke, die als Bindemittel mindestens ein Epoxydgruppen-haltiges Polyacrylatharz enthalten, welches Siloxan-haltige Comonomerbestandteile enthält. Die in DE-A-43 41 235 beschriebenen Pulverlacke führen zu Beschichtungen, die gute Oberflächeneigenschaften, wie beispielsweise Witterungsstabilität, Chemikalienbeständigkeit, Kratzbeständigkeit und Unempfindlichkeit gegen Schmutz aufweisen.

In DE-A-42 22 194 wird ein Verfahren zur Herstellung einer zweischichtigen Lackierung und für dieses Verfahren geeignete Pulverlacke beschrieben, wobei die Pulverlacke als Bindemittel ein Epoxydgruppen-haltiges Polyacrylatharz und als Vernetzungsmittel ein Gemisch aus einem Polyanhydrid und einem Carboxylgruppen-haltigen Polyesterharz enthalten. Solche Pulverlacke werden bei der Zweischichtlackierung insbesondere von Automobilteilen als Pulverklarlack auf ein pigmentierten Basislack aufgebracht und gemeinsam mit diesem eingebrannt.

Insbesondere aus dem Grund der Lösemittelvermeidung sind in den letzten Jahren verstärkt Anstrengungen unter-

nommen worden, für Beschichtungen unterschiedlichster Art Pulverlacke, wie sie beispielsweise oben beschrieben sind, einzusetzen. Die Ergebnisse waren jedoch oftmals nicht zufriedenstellend, weil zur Erzielung eines
5 gleichmäßiges Aussehens im allgemeinen beim Einsatz von Pulverlacken höhere Schichtdicken notwendig sind. Desweiteren bedingt der Einsatz von pulverförmigen Lacken eine andere Applikationstechnologie, was zur Folge hat, daß die für Flüssiglacke ausgelegten Anlagen nicht mehr
10 verwendet werden können.

Deshalb ist man bestrebt, Pulverlacke in Form wäßriger Dispersionen zu entwickeln, die sich mit Applikationstechnologien für Flüssiglacke verarbeiten lassen.
15 So beschreibt beispielsweise die noch nicht publizierte deutsche Patentanmeldung P 195 23 084.1 wäßrige Pulverlackdispersionen auf der Basis von Epoxydharzen als Bindemittel und phenolischen Verbindungen und/oder Carboxylgruppen-haltigen Polyestern als Härtern für die
20 Beschichtung von Verpackungsbehältern. Die wäßrige Pulverlackdispersion ist dabei aus einer festen pulverförmigen Komponente, enthaltend Bindemittel und Härter, und aus einer wäßrigen Komponente, enthaltend einen nicht-ionischen oder anionischen Verdicker sowie gegebenenfalls weitere dispersionsspezifische Additive, aufge-
25 baut. Solche wäßrigen Pulverlackdispersionen lassen sich bei der Beschichtung von Verpackungsbehältern mit der bisher eingesetzten Flüssiglacktechnologie auftragen.

30 In der noch nicht publizierten deutschen Patentanmeldung P 195 18 392.4 wird eine wäßrige Pulverlackdispersion beansprucht, die sich insbesondere als Überzug für mit Wasserbasislack beschichtete Automobilkarosserien eignet. Dabei ist die wäßrige Pulverlackdispersion wie-
35 derum aus einer festen pulverförmigen Komponente, enthaltend wenigstens ein Epoxydgruppen-haltiges Binde-

mittel mit einem Gehalt von 30 bis 45 Gew-% glycidylhaltigen Monomeren und ein Vernetzungsmittel aus vorzugsweise geradkettigen, aliphatischen Dicarbonsäuren und/oder Carboxylgruppen-haltigen Polyestern, und aus
5 einer wäßrigen Komponente, enthaltend wenigstens einen nicht-ionischen Verdicker sowie gegebenenfalls weitere dispersionsspezifische Additive, aufgebaut. Solche wäßrigen Pulverlackdispersionen lassen sich mit der bisherigen Flüssiglacktechnologie auf Automobilkarosserien
10 auftragen und insbesondere bereits bei Temperaturen von 130 Grad C einbrennen.

Aufgabe und Lösung

15

Die wäßrigen Pulverlackdispersionen gemäß den deutschen Patentanmeldungen P 195 23 084.1 und P 195 18 392.4 lassen sich bei der Beschichtung von Verpackungsbehältern bzw. von Automobilkarosserien mit den Methoden der
20 jeweils bestehenden Flüssiglacktechnologien auftragen. Gegenüber den traditionellen in Lösemittel gelösten Zweikomponenten-Klarlacken haben solche wäßrigen Pulverlackdispersionen allerdings zum Nachteil, daß die Pulverlackdispersionen einen gegenüber den Lösemittelhaltigen Systemen schlechteren Verlauf aufweisen,
25 bedingt durch die in der Dispersion vorliegenden festen Teilchen, die bei der Filmbildung nur schwer koaleszieren. Weiterhin besitzen die aus Pulverlackdispersionen gebildeten Lackschichten eine deutlich höhere Permeabilität für Wasserdampf, die dazu führt, daß die
30 Schwitzwasserbeständigkeit oftmals, auch in Verbindung mit eventuell darunter liegenden Basislackschichten, deutlich verringert ist. Desweiteren ist bei den aus den Pulverlackdispersionen gebildeten Lackschichten eine
35 geringfügig schlechte Bewitterungsstabilität festzu-

stellen, was insbesondere für die Beschichtung von Automobilkarosserien von Bedeutung ist.

Die daraus resultierende Aufgabe, lösemittelfreie Lacksysteme auf Basis wäßriger Pulverlackdispersionen bereitzustellen, die einen guten Verlauf, eine hohe Schweißwasserbeständigkeit sowie eine gute Witterungsstabilität neben einer hohen Chemikalienbeständigkeit, einer hohen Oberflächengüte der Beschichtung, wie Glanz und Kratzfestigkeit, und einer hohen thermischen Belastbarkeit der Beschichtung gewährleisten, wird überraschenderweise durch die im folgenden beschriebenen Pulverlackdispersionen gelöst.

Die erfindungsgemäßen Pulverlackdispersionen bestehen aus einer festen pulverförmigen Komponente I und einer wäßrigen Komponente II, wobei die Komponente I ein Pulverlack ist, enthaltend:

- A) mindestens ein Epoxydharz mit einem Epoxydäquivalentgewicht von 300 bis 5500 Dalton,
- B) mindestens einer Di- und/oder Polycarbonsäure, enthaltend eine oder mehrere Organosilylgruppen im Molekül als Härter, gegebenenfalls im Gemisch mit anderen Di- und/oder Polycarbonsäuren, die keine Organosilylgruppen als Substituenten enthalten, sowie
- C) gegebenenfalls Katalysatoren, Füllstoffe, Hilfsstoffe und/oder pulverlackspezifische Additive, wie Entgasungsmittel, Verlaufsmittel, Radikalfänger, Antioxidantien und/oder UV-Absorber,

und wobei die Komponente II eine wäßrige Dispersion ist, enthaltend:

- D) mindestens einen nicht-ionischen Verdicker und
- E) gegebenenfalls Katalysatoren, Hilfsstoffe, Entschäumungsmittel, Dispersionshilfsmittel, Netzmittel,

vorzugsweise Carboxylgruppen-haltige Dispergiermittel, Antioxidantien, UV-Absorber, Radikalfänger, geringe Anteile an Lösemitteln, Verlaufsmittel, Biozide und/oder Wasserrückhaltemittel.

5

Weiterhin umfaßt die vorliegende Erfindung auch ein Verfahren zur Herstellung einer wäßrigen Pulverlackdispersion, bei dem die pulverförmigen Komponenten durch Naßvermahlung oder durch Einrühren in die wäßrige Komponente eingemischt wird.

10

In bevorzugten Ausführungsformen der Erfindung enthält die Komponente I der erfindungsgemäßen Pulverlackdispersion

15

50 bis 95 Gew.-%, bevorzugt 70 bis 85 Gew.-%, bezogen auf den Pulverlack, der Komponente A) und 5 bis 50 Gew.-%, bevorzugt 15 bis 30 Gew.-%, bezogen auf den Pulverlack, der Komponente B), sowie enthält die Komponente II der Pulverlackdispersion 0,1 bis 10 Gew.-%, bevorzugt 1 bis 3 Gew.-%, bezogen auf die Pulverlackdispersion, der Komponente D).

20

Durchführung der Erfindung

25

Die Komponenten der wäßrigen Pulverlackdispersion

Die als Komponente A) eingesetzten Epoxydharze sind feste Epoxydharze mit einem Epoxydäquivalentgewicht von 300 bis 5500 Dalton.

30

Als Komponente A) geeignet sind aromatische, aliphatische und/oder cycloaliphatische Epoxydharze, wobei beispielsweise aromatische Epoxydharze auf Basis Bisphenol-A und/oder Bisphenol-F und/oder Epoxydharze von Novolak-Typ eingesetzt werden können. Solche Epoxydharze auf

35

Basis Bisphenol-A oder Bisphenol-F weisen im allgemeinen Epoxydäquivalentgewichte zwischen 500 und 2000 Dalton

auf. Epoxydharze vom Novolak-Typ weisen beispielsweise Epoxydäquivalentgewichte von 500 bis 1000 Dalton auf. Epoxydharze vom Bisphenol-A- bzw. vom Bisphenol-F-Typ weisen im allgemeinen eine Funktionalität von maximal 2 auf und Epoxydharze vom Novolak-Typ eine Funktionalität von mindestens 2 auf. Jedoch können auch Epoxydharze auf Basis von Bisphenol-A bzw. Bisphenol-F durch Verzweigung, beispielsweise mittels Trimethylolpropan, Glycerin, Pentaerythrit oder anderer Verzweigungsreagenzien, auf eine Funktionalität von größer 2 gebracht werden. Selbstverständlich können auch andere Epoxydharze, wie beispielsweise Alkylenglykolyglycidylether oder deren verzweigte Folgeprodukte, oder mit Alkylenglykolen flexibilisierte Epoxydharze auf Basis Bisphenol-A oder Bisphenol-F, eingesetzt werden. Ferner sind auch Mischungen verschiedener der genannten Epoxydharze geeignet.

Geeignete Epoxydharze sind beispielsweise die unter folgenden Namen im Handel erhältlichen Produkte: Epikote® 154, 1001, 1002, 1004, 1007, 1009, 1055, 3003-4F-10 der Firma Shell Chemie, XZ 86 795 sowie DER® 662, 664, 667, 669, 642U und 672U der Firma Dow sowie Araldit® GT 6064, GT 7004, GT 7072, GT 7097, GT 7203, GT 7220 und GT 7304 der Firma Ciba-Geigy.

Für Beschichtungen mit den erfindungsgemäßen Pulverlackdispersionen im Verpackungsbereich besonders bevorzugt sind FDA-zugelassene Epoxydharze.

Für Beschichtungen im Automobilbereich bevorzugt als Komponente A) eingesetzte Epoxydharze sind beispielsweise Epoxydgruppen-haltige Polyacrylatharze geeignet, die durch Copolymerisation von mindestens einem ethylenisch ungesättigten Monomeren, das mindestens eine Epoxydgruppe im Molekül enthält, mit mindestens einem weiteren ethylenisch ungesättigten Monomeren, das keine Epoxydgruppe im Molekül enthält, herstellbar sind, wobei mindestens eines der Monomeren ein Ester der Acryl-

und/oder der Methacrylsäure ist. Derartige Epoxydgruppen-haltige Polyacrylatharze sind beispielsweise in EP-A-0 299 420, DE-B-22 14 650, DE-B-27 49 576, US-Patent 4,091,048 und US-Patent 3,781,379 beschrieben.

- 5 Als Beispiele für ethylenisch ungesättigte Monomere, die keine Epoxydgruppe im Molekül enthalten, seien Alkyl-ester der Acryl- und der Methacrylsäure, die 1 bis 20 Kohlenstoffatome im Esterrest enthalten, insbesondere Methylacrylat, Methylmethacrylat, Ethylacrylat, Ethyl-
10 methacrylat, Butylacrylat, Butylmethacrylat, 2-Ethylhexylacrylat und 2-Ethylhexylmethacrylat genannt. Weitere Beispiele für ethylenisch ungesättigte Monomere, die keine Epoxydgruppen im Molekül enthalten, sind: Säureamide, wie beispielsweise Acrylsäure- und Methacrylsäureamid, vinylaromatische Verbindungen, wie Styrol,
15 alpha-Methylstyrol und Vinyltoluol, Nitrile, wie Acryl- und Methacrylnitril, Vinyl- und Vinylidenhalogenide, wie Vinylchlorid und Vinylidenfluorid, Vinylester, wie Vinylacetat, sowie hydroxylgruppenhaltige Monomere, wie
20 beispielsweise Hydroxyethylacrylat und Hydroxyethylmethacrylat.

- Das Epoxydgruppen-haltige Polyacrylatharz weist üblicherweise ein Epoxydäquivalentgewicht von 400 bis 2500 Dalton, vorzugsweise von 400 bis 1000 Dalton, ein zahlenmittleres Molekulargewicht (Bestimmung per Gelpermationschromatographie mit Polystyrolstandard) von 2000
25 bis 20.000 Dalton, vorzugsweise von 3000 bis 10.000 Dalton, und eine Glasübergangstemperatur Tg von 30 bis 80 Grad C, bevorzugt von 40 bis 70 Grad C, besonders
30 bevorzugt von 40 bis 60 Grad C (gemessen mit Hilfe der differential scanning calorimetry DSC) auf. Ganz besonders bevorzugt werden Glasübergangstemperaturen Tg von ungefähr 50 Grad C. Dabei können auch Gemische aus zwei oder mehr Polyacrylatharzen zum Einsatz kommen.

Das Epoxydgruppen-haltige Polyacrylatharz kann durch Polymerisation nach allgemein gut bekannten Methoden hergestellt werden.

- 5 Als Härterkomponente B) geeignet sind Di- und/oder Polycarbonsäuren mit mindestens einer Organosilylgruppe im Molekül, wobei die Di- und/oder Polycarbonsäuren bei der Vermischung mit dem Epoxydharz wie das Epoxydharz selbst vorzugsweise in festem Aggregatzustand vorliegt.
- 10 Besonders bevorzugt werden als Härterkomponente B) aromatische Dicarbonsäuren mit Organosilylgruppen eingesetzt, wie Derivate der Phthalsäure und ganz besonders bevorzugt der Terephthalsäure. Beispielhaft für Organosilylgruppen-haltige Terephthalsäurederivate seien
- 15 genannt: 2-Trimethylsilyl-terephthalsäure, 2-Dimethylphenylsilyl-terephthalsäure, 2-Diphenylmethylsilyl-terephthalsäure, Triphenylsilyl-terephthalsäure, 2,5-Bis(trimethylsilyl)-terephthalsäure, 2,5-Bis(dimethylphenylsilyl)-terephthalsäure, 2,5-Bis(diphenylmethylsilyl)-terephthalsäure sowie 2,5-Bis(triphenylsilyl)-terephthalsäure.
- 20

- In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung liegen die mit mindestens einer Organosilylgruppe substituierten Di- und/oder Polycarbonsäuren im Gemisch mit weiteren niedermolekularen Di- und/oder Polycarbonsäuren B1),
- 25 die keine Organosilylgruppen als Substituenten aufweisen, vor Besonders bevorzugt als niedermolekulare Di- und/oder Polycarbonsäuren B1) sind gesättigte, geradkettige, aliphatische Dicarbonsäuren mit 3 bis 20 Kohlenstoffatomen im Molekül geeignet. Ganz besonders bevorzugt als Komponente B1) wird Decan-1,12-dicarbonsäure eingesetzt. Zur Modifizierung der Eigenschaften der fertigen Beschichtungen können gegebenenfalls noch andere Carboxylgruppen-haltige Härter eingesetzt werden. Als
- 30
- 35 Beispiele hierfür seien gesättigte, verzweigte oder

ungesättigte, geradkettige Di- und/oder Polycarbonsäuren sowie Polymere mit Carboxylgruppen genannt.

Die Epoxydharzkomponente A) wird in der festen pulverförmigen Komponente I der erfindungsgemäßen Pulverlackdispersion üblicherweise in einer Menge von 50 bis 95 Gew.-%, bevorzugt von 70 bis 85 Gew.-%, bezogen auf den Pulverlack I, eingesetzt.

Die Härterkomponente B) wird in der festen pulverförmigen Komponente I der erfindungsgemäßen Pulverlackdispersion üblicherweise in einer Menge von 5 bis 50 Gew.-%, bevorzugt von 15 bis 30 Gew.-%, bezogen auf den Pulverlack I, eingesetzt.

Die feste pulverförmige Komponente I enthält gegebenenfalls einen oder mehrere geeignete Katalysatoren für die Epoxydharz-Aushärtung, üblicherweise in Anteilen von 0,001 bis 5 Gew.-%, bevorzugt von 0,01 bis 2 Gew.-%, bezogen auf I. Geeignete Katalysatoren sind beispielsweise Phosphoniumsalze organischer oder anorganischer Säuren, wie Ethyltriphenylphosphoniumchlorid, Ethyltriphenylphosphoniumiodid, Ethyltriphenylphosphoniumcyanat, Ethyltriphenylphosphonium-Acetat-Essigsäurekomplex, Tetrabutylphosphoniumiodid, Tetrabutylphosphoniumbromid, Tetrabutylphosphonium-Acetat-Essigsäurekomplex sowie weitere geeignete Phosphoniumsalze, wie beispielsweise in US-PS 3,477,990 und US-PS 3,342,580 beschrieben, Cholinderivate, wie beispielsweise in EP-B-0 010 805 beschrieben, Imidazol oder Imidazolderivate, wie 2-Methylimidazol, 2-Styrylimidazol, 2-Butylimidazol oder 1-Benzyl-2-methylimidazol sowie weitere Imidazolderivate, wie beispielsweise in BE-B-756 693 beschrieben, Amine, wie primäre, sekundäre oder tertiäre Amino-phenole, quaternäre Ammoniumverbindungen, Aluminium-acetylacetonat, Toluolsulfonsäuresalze oder Mischung der vorstehend genannten Verbindungen.

Weiterhin kann die pulverförmige Komponente I noch 0 bis 55 Gew.-%, bevorzugt 15 bis 25 Gew.-%, bezogen auf I, Füllstoffe enthalten. Im allgemeinen werden anorganische
5 Füllstoffe, beispielsweise Titandioxid, wie z.B. Kronos® 2160 der Firma Kronos Titan, Rutil® 902 der Firma DuPont und RC 566 der Firma Sachtleben, Bariumsulfat und Füllstoffe auf Silikat-Basis, wie beispielsweise Talkum, Kaolin, Magnesium-Aluminium-Silikate oder Glimmer,
10 eingesetzt. Bevorzugt werden Titandioxid und Füllstoffe vom Quarzsand-Typ verwendet.

Außerdem kann die feste pulverförmige Komponente I noch 0,01 bis 10 Gew.-%, bevorzugt 0,1 bis 2 Gew.-%, bezogen
15 auf I, andere Hilfsmittel und Additive enthalten, wie beispielsweise Verlaufsmittel, Antioxidantien, UV-Absorber, Radikalfänger, Rieselhilfen und Entgasungsmittel, wie beispielsweise Benzoin.
Als Verlaufsmittel geeignet sind Polyacrylate, Polysiloxane und/oder fluorhaltige Verbindungen.
20 Einsetzbare Antioxidantien sind Reduktionsmittel, wie beispielsweise Hydrazide und Phosphorverbindungen, sowie Radikalfänger, wie beispielsweise 2,6-Di-tert.-butylphenol oder dessen Derivate sowie 2,2,6,6-Tetramethyl-
25 piperidin oder dessen Derivate.
Als UV-Absorber bevorzugt sind Triazine oder Benzotriazole.

Die wäßrige Komponente II enthält den nicht-ionischen Verdicker D), der beispielsweise auf Basis Polyurethan, Polyacrylat oder modifizierter Cellulose sein kann.
30 Weiterhin kann die Komponente II Katalysatoren, Verlaufsmittel, Antioxidantien, UV-Absorber, Radikalfänger und Netzmittel enthalten, wobei im wesentlichen die
35 schon bei der Komponente I aufgezählten Verbindungen in Betracht kommen.

Ferner können der Komponente II noch Hilfsstoffe, Entschäumungsmittel, Dispersionshilfsmittel, Biozide sowie Lösungs- und Neutralisationsmittel zugesetzt sein, wobei als Entschäumungsmittel bevorzugt modifizierte Polysiloxane, als Dispersionshilfsmittel beispielsweise Ammonium- oder Metallsalze von Polycarboxylaten sowie als Neutralisationsmittel beispielsweise Amine, Ammoniak oder Metallhydroxide in Betracht kommen.

10

Die Herstellung der wäßrigen Pulverlackdispersion

Die Herstellung der festen pulverförmigen Komponente I erfolgt nach bekannten Methoden (vergleiche beispielsweise: Produktinformation der Firma BASF Lacke + Farben AG, "Pulverlacke", 1990) durch Homogenisieren und Dispergieren der Komponenten A), B) und gegebenenfalls C), beispielsweise mittels eines Extruders, Schneckenkneters und ähnlicher Aggregate. Nach der Herstellung der Komponente I wird diese durch Vermahlen und gegebenenfalls durch Sichten und Sieben für die Dispergierung vorbereitet.

20

Aus der pulverförmigen festen Komponente I kann anschließend mit der wäßrigen Komponente II durch Naßvermahlen oder durch Einrühren von trocken vermahlener Komponente I in die Komponente II die erfindungsgemäße Pulverlackdispersion hergestellt werden. Besonders bevorzugt wird die Naßvermahlung.

25

Die vorliegende Erfindung betrifft demgemäß auch ein Verfahren zur Herstellung einer wäßrigen Pulverlackdispersion, bei dem eine wäßrige Dispersion aus einer festen, pulverförmigen Komponente I und einer wäßrigen Komponente II hergestellt wird, wobei die Komponente I ein Pulverlack ist, enthaltend:

35

- A) mindestens ein Epoxydharz mit einem Epoxydäquivalentgewicht von 300 bis 5500 Dalton,
B) mindestens einer Di- und/oder Polycarbonsäure, enthaltend eine oder mehrere Organosilylgruppen im Molekül als Härter, gegebenenfalls im Gemisch mit anderen Di- und/oder Polycarbonsäuren, die keine Organosilylgruppen als Substituenten enthalten,

sowie

- C) gegebenenfalls Katalysatoren, Füllstoffe, Hilfsstoffe und/oder pulverlackspezifische Additive, wie Entgasungsmittel, Verlaufsmittel, Radikalfänger, Antioxidantien und/oder UV-Absorber

und wobei die Komponente II eine wäßrige Dispersion ist, enthaltend:

- D) mindestens einen nicht-ionischen Verdicker und
E) gegebenenfalls Katalysatoren, Hilfsstoffe, Entschäumungsmittel, Dispersionshilfsmittel, Netzmittel, vorzugsweise Carboxylgruppen-haltige Dispergiermittel, Antioxidantien, UV-Absorber, Radikalfänger, geringe Anteile an Lösemitteln, Verlaufsmittel, Biozide und/oder Wasserrückhaltemittel

- die aus den Komponenten I und II hergestellte Dispersion auf eine Viskosität von 10 bis 1000 mPas, vorzugsweise 50 bis 300 mPas, bei einem Schergefälle von 500 s⁻¹ und auf einen Festkörpergehalt von 10 bis 50 %, vorzugsweise von 20 bis 40 % eingestellt wird,

- die aus den Komponenten I und II hergestellte Dispersion unter Einhaltung einer Temperatur von 0 bis 60 Grad C, vorzugsweise zwischen 5 und 35 Grad C, vermahlen wird und

- der pH-Wert der Dispersion auf 4 bis 10, vorzugsweise auf 5 bis 9 eingestellt wird.

5 Die mittlere Korngröße liegt zwischen 1 und 25 Mikrometern, vorzugsweise unter 20 Mikrometern, besonders bevorzugt zwischen 2 und 12 Mikrometern. Die Glasktemperatur des Pulverlacks beträgt 20 bis 90 Grad C, vorzugsweise 30 bis 70 Grad C.

10 Der Dispersion können vor oder nach der Naßvermahlung bzw. dem Eintragen des trockenen Pulverlacks I in die wäßrige Komponente II 0 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die Dispersion, eines Gemischs aus einem Entschäumer, einem Ammonium- und/oder Alkalisalz, einem nicht-ionischen
15 Dispergierhilfsmittel, einem Netzmittel und/oder einem Verdicker sowie anderer Additive zugesetzt werden. Vorzugsweise werden zunächst Entschäumer, Dispergierhilfsmittel, Verdickungsmittel und Netzmittel in Wasser dispergiert. Danach werden kleine Portionen des trockenen
20 Pulverlacks I eingerührt. Anschließend werden nochmals Entschäumer, Dispergierhilfsmittel, Verdickungsmittel und Netzmittel eindispergiert, wonach abermals der trockene Pulverlack I eingerührt wird.

25 Die Einstellung des pH-Werts erfolgt erfindungsgemäß vorzugsweise mit Ammoniak oder mit Aminen. Der pH-Wert kann hierbei zunächst solchermaßen ansteigen, daß eine stark basische Dispersion entsteht. Der pH-Wert fällt jedoch innerhalb mehrerer Stunden oder Tage auf die oben
30 angeführten Werte von 4 bis 10, vorzugsweise 5 bis 9.

Anwendungen der erfindungsgemäßen wäßrigen Pulverlackdispersionen

- Die erfindungsgemäße Pulverlackdispersion läßt sich insbesondere in Form eines Klarlacks als Überzug von Basislacken, vorzugsweise in der Automobilindustrie verwenden. Besonders geeignet ist eine solche Klarlackdispersion für Wasserbasislacke auf Basis eines Polyesterharzes, Polyurethanharzes und eines Aminoplastharzes.
- Die erfindungsgemäßen Pulverlackdispersionen lassen sich mit den aus der Flüssiglacktechnologie bekannten Methoden aufbringen. Insbesondere können sie mittels Spritzverfahren aufgebracht werden. Ebenso kommen elektrostatisch unterstützte Hochrotation oder pneumatische Applikation in Betracht.
- Die auf die Basislacksschicht aufgetragenen Pulverlackdispersionen werden regelmäßig vor dem Einbrennen abgelüftet. Dies geschieht zweckmäßigerweise zunächst bei Raumtemperatur und anschließend bei leicht erhöhter Temperatur. In der Regel beträgt die erhöhte Temperatur 40 bis 70 Grad C, vorzugsweise 50 bis 65 Grad C. Das Ablüften wird während 2 bis 10 Minuten, vorzugsweise während 4 bis 8 Minuten, bei Raumtemperatur durchgeführt und danach nochmals während der gleichen Zeitspanne bei erhöhter Temperatur.
- Das Einbrennen kann bereits bei Temperaturen von 130 bis 180 Grad C, vorzugsweise bei 135 bis 155 Grad C durchgeführt werden.
- Mit den erfindungsgemäßen Pulverlackdispersionen können beispielsweise Schichtdicken von 20 bis 100 Mikrometer, vorzugsweise zwischen 30 und 70 Mikrometer realisiert werden. Klarlacke auf Basis von Pulverlacken mit vergleichbarer Qualität konnten nach dem bisherigen Stand der Technik nur durch Auftrag von 65 bis 80 Mikrometer Schichtdicke realisiert werden.

- Desweiteren läßt sich die erfindungsgemäße Pulverlackdispersion beispielsweise als Überzug von Verpackungsbehältern, die aus den unterschiedlichsten Materialien bestehen können sowie die unterschiedlichsten Größen und Formen aufweisen können, verwenden. Beispielsweise werden mit den erfindungsgemäßen Pulverlackdispersionen metallische Behälter beschichtet. Diese Metallbehälter können dadurch hergestellt worden sein, daß zunächst Metallblech gerollt und dann durch Umkanten verbunden wurde. An den so entstandenen Zylindern können danach die Endstücke befestigt werden. Die erfindungsgemäßen Pulverlacke werden sowohl für die Abdeckung der Schweißnaht als auch für die Innenbeschichtung der Behälter, die im allgemeinen bereits einen Boden besitzen, eingesetzt. Ferner können auch tiefgezogene Metallbehälter innen mit den erfindungsgemäßen Pulverlackdispersionen beschichtet werden. Selbstverständlich sind die Pulverlackdispersionen aber auch für die Beschichtung von Behälterdeckeln und -böden geeignet.
- Die Verpackungsbehälter können aus den unterschiedlichsten Materialien bestehen, wie beispielsweise Aluminium, Schwarzblech, Weißblech und verschiedenen Eisenlegierungen, die gegebenenfalls mit einer Passivierungsschicht auf der Basis von Nickel-, Chrom- oder Zinnverbindungen versehen ist.
- Die Applikation der Pulverlackdispersion erfolgt nach bekannten Methoden, wie sie bei Flüssiglacken eingesetzt werden und wie sie beispielhaft oben beschrieben sind.
- Im folgenden Beispiel wird die Herstellung einer Pulverlackdispersion schematisch dargestellt.

Beispiel: Herstellung der erfindungsgemäßen Pulverlackdispersion

Der Herstellprozeß läuft wie folgt ab:

5

1. Einwaage der Komponenten I und II:

10 In einem Behälter mit Dissolvereinrichtung wird als flüssige Komponente II VE-Wasser, Verdicker, Netzmittel und Dispergiermittel vorgelegt. Nach Zugabe der pulverförmigen Komponente I wird der Ansatz bei einer Scheibenumfangsgeschwindigkeit von 20 m/s während 20 Minuten homogenisiert.

2. Vorspülen der Rührwerkskugelmühle:

15 Vor Beginn der Naßvermahlung wird die Mühle mit einem Gemisch aus VE-Wasser und der im Produkt enthaltenen Additive solange gespült, bis die Maschine frei von anderen Lösemitteln ist.

20 3. Naßvermahlung:

Der in Stufe 1. hergestellte Produktansatz wird mit Hilfe der Rührwerkskugelmühle vermahlen. Dazu wird das Produkt mit einer Pumpe der Mühle zugeführt und solange im Kreis in der Mühle gefahren, bis die gewünschte Endqualität (Teilchengrößenverteilung) bei einer eingetragenen spezifischen Energie von etwa 60 Wh/kg erreicht wird. Die maximal erreichte Temperatur liegt unter 25 Grad C.

30 4. Komplettierung der Pulverlackdispersion:

Nach der Naßvermahlung wird die Pulverlackdispersion komplettiert. Dazu werden noch weitere geringe Mengen an Additiven (Verdicker, Netzmittel, Neutralisationsmittel) unter Rühren zugegeben.

35

5. Filtration:

Die Pulverlackdispersion wird zunächst mit Beutelfiltern (PONG 50) im Kreis filtriert. Anschließend erfolgt die Filtration in einer Passage über denselben Beutelfilter in einen sauberen Behälter. Danach wird die Pulverlackdispersion abgefüllt.

Patentansprüche:

1. Wäßrige Pulverlackdispersion auf der Basis von Epoxydharzen,
5 dadurch gekennzeichnet, daß sie aus einer festen, pulverförmigen Komponente I und einer wäßrigen Komponente II bestehen, wobei die Komponente I ein Pulverlack ist, enthaltend:
- 10 A) mindestens ein Epoxydharz mit einem Epoxydäquivalentgewicht von 300 bis 5500 Dalton,
B) mindestens einer Di- und/oder Polycarbonsäure als Härter, enthaltend eine oder mehrere
15 Organosilylgruppen im Molekül, gegebenenfalls im Gemisch mit weiteren Di- und/oder Polycarbonsäuren, die keine Organosilylgruppen als Substituenten tragen, sowie
C) gegebenenfalls Katalysatoren, Füllstoffe,
20 Hilfsstoffe und/oder pulverlackspezifische Additive, wie Entgasungsmittel, Verlaufsmittel, Radikalfänger, Antioxidantien und/oder UV-Absorber,
- 25 und wobei die Komponente II eine wäßrige Dispersion ist, enthaltend:
- D) mindestens einen nicht-ionischen Verdicker und
30 E) gegebenenfalls Katalysatoren, Hilfsstoffe, Entschäumungsmittel, Dispersionshilfsmittel, Netzmittel, vorzugsweise Carboxylgruppenhaltige Dispergiermittel, Antioxidantien, UV-Absorber, Radikalfänger, geringe Anteile an
35 Lösemitteln, Verlaufsmittel, Biozide und/oder Wasserrückhaltemittel.

2. Wäßrige Pulverlackdispersion nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente I, jeweils bezogen auf I, enthält:
- 5 50 bis 95 Gew.-% der Komponente A),
5 bis 50 Gew.-% der Komponente B) und
0 bis 10 Gew.-% der die Komponente C) ausmachenden Bestandteile,
sowie daß die Komponente II, jeweils bezogen auf
10 II, enthält:
0,1 bis 10 Gew.-% der Komponente D) und
0 bis 10 Gew.-% der die Komponente E) ausmachenden Bestandteile.
- 15 3. Wäßrige Pulverlackdispersion nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente A) Epoxydharze auf Basis Bisphenol-A und/oder Bisphenol-F, vorzugsweise mit einem Epoxydäquivalentgewicht von 500 bis 2000 Dalton, und/oder Epoxydharze vom Novolak-Typ, vorzugsweise mit einem Epoxydäquivalentgewicht von 500 bis 1000 Dalton, enthält.
- 20 4. Wäßrige Pulverlackdispersion nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente A) Epoxydgruppen-haltige Polyacrylate enthält, die durch Copolymerisation von mindestens einem
30 ethylenisch ungesättigten Monomeren, das mindestens eine Epoxydgruppe im Molekül enthält, mit mindestens einem weiteren Monomeren, das keine Epoxydgruppe im Molekül enthält, hergestellt werden.

5. Wäßrige Pulverlackdispersion nach einem der Ansprüche 1 bis 4,
dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente B) aromatische Di- und/oder Polycarbonsäuren mit mindestens einer Organosilylgruppe im Molekül enthält.
6. Wäßrige Pulverlackdispersion nach einem der Ansprüche 1 bis 5,
dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente D) ein nicht-ionischer Verdicker auf der Basis Polyurethan, Polyacrylat und/oder modifizierter Cellulose ist.
7. Verfahren zur Herstellung wäßriger Pulverlackdispersionen nach einem der Ansprüche 1 bis 6,
dadurch gekennzeichnet, daß die aus den Komponenten I und II hergestellte Pulverlackdispersion auf eine Viskosität von 10 bis 1000 mPas, vorzugsweise von 50 bis 300 mPas, bei einem Schergefälle von 500 s⁻¹, und auf einen Festkörpergehalt von 10 bis 50 %, vorzugsweise 20 bis 40 %, eingestellt wird.
8. Verfahren zur Herstellung wäßriger Pulverlackdispersionen nach Anspruch 7,
dadurch gekennzeichnet, daß die aus den Komponenten I und II hergestellte Pulverlackdispersion unter Einhaltung einer Temperatur von 0 bis 60 Grad C, vorzugsweise von 5 bis 35 Grad C vermahlen wird.
9. Verfahren zur Herstellung wäßriger Pulverlackdispersionen nach einem der Ansprüche 7 oder 8,
dadurch gekennzeichnet, daß die aus den Komponenten I und II hergestellte Pulverlackdispersion auf einen pH-Wert von 4 bis 10, vorzugsweise von 5 bis 9, eingestellt wird.

10. Verfahren zur Herstellung wäßriger Pulverlackdispersionen nach einem der Ansprüche 7 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß die mittlere Korngröße der Dispersionsteilchen auf höchstens 20 Mikrometer, vorzugsweise auf 2 bis 12 Mikrometer, eingestellt wird.
5
11. Verwendung der wäßrigen Pulverlackdispersionen nach einem der Ansprüche 1 bis 10 in Form eines Klarlacks als Überzug von Basislacken, vorzugsweise in der Automobilindustrie.
10
12. Verwendung der wäßrigen Pulverlackdispersionen nach einem der Ansprüche 1 bis 10 als Überzugsmittel für Verpackungsbehälter, die aus den unterschiedlichsten Materialien bestehen können und die unterschiedlichsten Formen und Größen aufweisen können.
15

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intern al Application No
PCT/EP 96/04553

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 C08G59/42 C09D163/00 C09D5/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 6 C08G C09D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DE,A,28 38 842 (CIBA-GEIGY) 22 March 1979 see page 16, paragraph 2 - page 20; examples I-V	1
A	GB,A,1 521 354 (REED INTERNATIONAL LIMITED) 16 August 1978 see claims; example 2	1
A	WO,A,95 28448 (EASTMAN CHEMICAL COMPANY) 26 October 1995 see claims	1

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "A" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

31 January 1997

Date of mailing of the international search report

12.02.1997

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+ 31-70) 340-3016

Authorized officer

Deraedt, G

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PC1/EP 96/04553

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE-A-2838842	22-03-79	CH-A- 632765	29-10-82
		CA-A- 1124736	01-06-82
		CA-A- 1137094	07-12-82
		DE-C- 2858694	23-12-87
		FR-A- 2402659	06-04-79
		GB-A, B 2004291	28-03-79
		JP-C- 1408324	27-10-87
		JP-A- 54052062	24-04-79
		JP-B- 62012229	17-03-87
		JP-A- 62063554	20-03-87
		JP-B- 63032353	29-06-88
		US-A- 4261898	14-04-81
		US-A- 4176124	27-11-79

GB-A-1521354	16-08-78	NONE	

WO-A-9528448	26-10-95	NONE	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PC1/EP 96/04553

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 6 C08G59/42 C09D163/00 C09D5/02

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 6 C08G C09D

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	DE,A,28 38 842 (CIBA-GEIGY) 22.März 1979 siehe Seite 16, Absatz 2 - Seite 20; Beispiele I-V	1
A	GB,A,1 521 354 (REED INTERNATIONAL LIMITED) 16.August 1978 siehe Ansprüche; Beispiel 2	1
A	WO,A,95 28448 (EASTMAN CHEMICAL COMPANY) 26.Oktober 1995 siehe Ansprüche	1

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

- *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- *E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- *L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- *O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- *P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden.

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

31. Januar 1997

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

12. 02. 97

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+ 31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Deraedt, G

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 96/04553

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE-A-2838842	22-03-79	CH-A- 632765	29-10-82
		CA-A- 1124736	01-06-82
		CA-A- 1137094	07-12-82
		DE-C- 2858694	23-12-87
		FR-A- 2402659	06-04-79
		GB-A, B 2004291	28-03-79
		JP-C- 1408324	27-10-87
		JP-A- 54052062	24-04-79
		JP-B- 62012229	17-03-87
		JP-A- 62063554	20-03-87
		JP-B- 63032353	29-06-88
		US-A- 4261898	14-04-81
		US-A- 4176124	27-11-79
GB-A-1521354	16-08-78	KEINE	
WO-A-9528448	26-10-95	KEINE	